

51

Int. Cl.:

G 01 n, 27/58

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 42 1, 4/16

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 206 216

Aktenzeichen: P 22 06 216.4

Anmeldetag: 10. Februar 1972

Offenlegungstag: 16. August 1973

Ausstellungspriorität: —

50

Unionspriorität

52

Datum: —

53

Land: —

51

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Abgasen,  
vorwiegend von Verbrennungsmotoren

51

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Topp, Bernhard, 7016 Gerlingen;  
Neidhard, Horst, Dipl.-Ing. Dr., 7015 Korntal;  
Pollner, Rudolf, 7014 Kornwestheim;  
Frieese, Karl-Hermann, Dipl.-Phys. Dr., 7250 Leonberg

R. 0745

2.2.1972 Pf/Kb

2206216

Anlage zur

Patent—und—

Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

ROBERT BOSCH GmbH, 7 Stuttgart 1

Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in  
Abgasen, vorwiegend von Verbrennungsmotoren

Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrochemischen Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Abgasen, vorwiegend von Verbrennungsmotoren, mittels einer Sauerstoffkonzentrationskette mit ionenleitendem Festelektrolyten, auf dessen äußerer Oberfläche sich eine elektronenleitende Schicht befindet.

Kfz.-Verbrennungsmotoren erzeugen in ihrem Abgas u.a. Kohlenmonoxid, Stickoxide sowie unverbrannte oder teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, die zur Luftverunreinigung beitragen. Um die durch diese Stoffe hervorgerufene Luftverunreinigung auf einen Minimalwert herabzudrücken, ist

- 2 -

309833/0688

ORIGINAL INSPECTED

es erforderlich, die Abgase von Kfz.-Verbrennungsmotoren möglichst weitgehend von diesen Stoffen zu befreien. Das bedeutet, daß Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig in ihre höchste Oxidationsstufe, Kohlendioxyd und - im Falle der Kohlenwasserstoffe - Wasser, bzw. Stickoxide in elementaren Stickstoff und Sauerstoff übergeführt werden müssen.

Eine solche Überführung der schädlichen Anteile des Abgases in die unschädlichen Verbindungen Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser kann z.B. dadurch geschehen, daß man die Abgase einer Nachverbrennung unterwirft, indem man sie bei Temperaturen oberhalb etwa  $600^{\circ}\text{C}$  über Katalysatoren leitet. Voraussetzung für den Erfolg ist jedoch, daß das Abgas in seiner Zusammensetzung so eingestellt wird, daß eine praktisch vollständige Umsetzung zu den unschädlichen Verbindungen überhaupt möglich ist, d.h. das Verhältnis Luft zu Brennstoff muß nahezu stöchiometrisch sein, was man bekanntlich mit einem  $\lambda$ -Wert nahe 1 kennzeichnet. Bezüglich des Sauerstoffgehaltes des Abgases bedeutet dies für  $\lambda \approx 1$ , daß kein über die Gleichgewichtsmenge der verschiedenen möglichen Reaktionen hinausgehender "überschüssiger" Sauerstoff vorhanden ist, während bei  $\lambda > 1$  "überschüssiger" Sauerstoff in dem Gemisch vorliegt. Bei  $\lambda = 1$  geht also das Abgas vom reduzierenden in den oxidierenden Zustand über.

Für die Einhaltung eines  $\lambda$ -Wertes von etwa 1 ist es erforderlich, einen Meßfühler in den Weg des Abgases zu bringen, der z.B. den Sauerstoffgehalt bestimmt und über eine Regelungseinrichtung die richtige Einstellung der Abgaszusammensetzung bewirkt.

Bekannte derartige Meßfühler beruhen auf dem Prinzip der Sauerstoffkonzentrationskette mit ionenleitendem Festelektrolyten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT-OS 2 010 793

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

ist ein solcher Fühler beschrieben, der fest in die Wand des Abgasauslasses eingebaut ist, mit der Außenluft als Bezugssystem für die Konzentrationskette in Berührung steht, und dessen Festelektrolyt beidseitig teilweise mit Platin bedeckt ist. Dieser Meßfühler liefert jedoch, wie sich gezeigt hat, bei  $\lambda = 1$  keinen scharfen Potentialsprung, sondern das Potential ändert sich über einen größeren  $\lambda$ -Bereich hinweg allmählich. Für den Einsatz eines solchen Meßfühlers in einer Regeleinrichtung ist es jedoch von besonderem Vorteil, wenn dieser Potentialsprung bei  $\lambda = 1$  sehr scharf ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektrochemischen Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Abgasen anzugeben, der bei  $\lambda = 1$  einen scharfen Potentialsprung liefert und bei einer kurzen Ansprechzeit eine möglichst hohe Standzeit unter Betriebsbedingungen aufweist.

Ein solcher scharfer Potentialsprung kann nur dann erreicht werden, wenn sich die Komponenten des Abgases im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, was normalerweise keineswegs der Fall ist.

Die obengenannte Aufgabe wird nun erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die elektronenleitende Schicht vor mechanischen und chemischen Einflüssen geschützt ist, die Einstellung des Gasgleichgewichtes katalysiert und zumindest an solchen Stellen, an denen ihre Dicke größer ist als 100 bis 300 Å, Mikroporen oder Mikrorisse aufweist, die durch die Schicht hindurch bis auf die Oberfläche des Festelektrolyten reichen und einen Durchmesser bzw. eine Breite haben, die kleiner ist als die halbe mittlere Schichtdicke, und daß der Festelektrolyt an keiner Stelle dem Abgas unmittelbar zugänglich ist.

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

Über eine Sauerstoffkonzentrationskette läßt sich grundsätzlich sowohl der Restsauerstoffgehalt als auch der thermodynamisch im Gleichgewicht befindliche Sauerstoffgehalt des Abgases bestimmen.

Der Restsauerstoff des Abgases, d.h. der bei unvollständiger Oxidation im Abgas enthaltene nicht umgesetzte Sauerstoff wird durch die Sauerstoffkette angezeigt, wenn der Festelektrolyt mit katalytisch inaktiven Metallen bzw. inaktiven elektronenleitenden Oxiden kontaktiert ist. Hierbei zeigt die Kette beim Übergang von armem ( $\lambda > 1$ ) zu fettem Gemisch ( $\lambda < 1$ ) einen annähernd stetigen Verlauf des Potentials, der jedoch nicht eindeutig definiert ist, da der Restsauerstoffgehalt des Abgases keine eindeutig festgelegte Funktion der Temperatur und des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses ist. Der Restsauerstoffgehalt des Abgases, der von der Sauerstoffkette gemessen wird, hängt u.a. von der Beschaffenheit des Motors, der Temperatur, der Gasgeschwindigkeit an der Festelektrolyt-Oberfläche und anderen Einflußgrößen ab.

Der Potentialverlauf über  $\lambda$  wird reproduzierbar, wenn der thermodynamisch im Gleichgewicht befindliche Sauerstoffgehalt des Abgases gemessen wird. Das Potential  $E$  hängt hierbei entsprechend der Nernstgleichung allein von der Temperatur und dem Gleichgewichtssauerstoffgehalt des Abgases ab. Kennzeichnend hierfür ist ein bei  $\lambda = 1$  - d.h. beim Übergang von reduzierender zu oxidierender Atmosphäre - auftretender, mehrere 100 mV betragender Potentialsprung. Die Lage des Potentialsprungs bei  $\lambda = 1$  ist temperaturunabhängig, die Höhe desselben jedoch abhängig von der Temperatur und beträgt etwa 300 bis 400 mV.

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

Der thermodynamisch im Gleichgewicht befindliche Sauerstoffgehalt kann gemessen werden, wenn die mehr als 450 °C heiße, dem Abgas ausgesetzte Festelektrolyt-Oberfläche vollständig mit einer festhaftenden, die Einstellung des Gasgleichgewichtes katalysierenden Schicht versehen ist. Diese darf keine Makroporen oder andere direkt dem Abgas ausgesetzte Flächen haben, da sonst Restsauerstoffmoleküle unmittelbar an die Festelektrolyt-Oberfläche gelangen können und damit Mischpotentiale gemessen werden, was dazu führt, daß sich das Potential nicht mehr sprunghaft, sondern mehr oder weniger stetig ändert, wie das oben bei der Messung des Restsauerstoffs beschrieben wurde.

Die für eine Regelung notwendige geringe Ansprechzeit von etwa 1 bis 100 msec - je nach den Temperaturverhältnissen an der Festelektrolyt-Oberfläche - ist gewährleistet, wenn die katalysierende Schicht Mikroporen oder Mikrorisse aufweist, durch die die Gasmoleküle aufgrund der Knudsendiffusion an die sich am Elektrolyt ausbildende Dreiphasengrenze gelangen können. Auf dem Weg durch diese Poren wird das thermodynamische Gasgleichgewicht eingestellt. Liegt die Dicke der katalysierenden Schicht unter 100 bis 300 Å, so kann der Gasdurchtritt auch ohne Mikroporen durch die sogenannte Bulk-Diffusion erfolgen.

Die katalysierende Schicht, mit der der Festelektrolyt auf der Abgasseite überzogen ist, besteht aus Platin oder aus einer Platinlegierung mit Aluminium, Kobalt, Nickel, Chrom oder anderen Platinmetallen als Legierungskomponente oder aus oxidischen Systemen wie Kupfer-Chrom-Oxid, das gegebenenfalls mit Bariumoxid oder Nickeloxid dotiert ist, oder Lanthan-Kobalt-Oxid, das gegebenenfalls mit Strontiumoxid dotiert ist. Die mittlere Dicke der Schicht liegt zwischen 0,02 und 20 µm. Die Porendichte muß so groß sein, daß mindestens 0,01 % der Oberfläche der

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

katalysierenden Schicht aus Mikroporen oder Mikrorissen besteht.

Zur Einsparung von Katalysatormaterial, vor allem wenn dieses aus Platin oder vorwiegend aus Platinmetallen besteht, ist es vorteilhaft, wenn nur ein Teil der dem Abgas ausgesetzten Oberfläche des Festelektrolyten von der katalysierenden Schicht bedeckt ist. So reicht es aus, wenn bei einer rohrförmigen Ausbildung des Festelektrolyten nur der untere Teil mit der katalysierenden Schicht bedeckt ist, da es für die Erzielung des Potentialsprunges nicht auf die Menge des gemessenen Gases, sondern lediglich auf den Unterschied der Sauerstoff-Partialdrücke auf beiden Seiten des Festelektrolyten ankommt. In diesem Falle muß aber der nicht von der katalysierenden Schicht bedeckte Teil mit einem gasdichten, gegen das Abgas resistenten Schicht abgedeckt sein, um, wie weiter oben bereits ausgeführt, einen direkten Kontakt zwischen Abgas und Festelektrolyt zu verhindern. Um hier ganz sicher zu gehen, ist die katalysierende Schicht vorteilhaft teilweise von der gasdichten Schicht überlappt. Zur Kontaktierung der katalysierenden Schicht reicht es aus, wenn von dieser eine schmale Leiterbahn bis an die Stelle geführt wird, von der das Potential abgenommen werden soll. Die Leiterbahn ist vorteilhafterweise von der gasdichten Schicht bedeckt. Diese gasdichte Schicht kann entweder aus einem Material bestehen, das eine um mindestens eine Größenordnung geringere Ionenleitfähigkeit hat als der Festelektrolyt oder aber aus einem elektronenleitenden Material. Es kommen vor allem Kalium-Aluminium-Silikat bzw. Barium-Aluminium- oder Barium-Calcium-Aluminium-Silikate oder halbleitende Glasuren auf der Basis von Silikat- oder Boratgläsern mit Zusätzen von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Betracht.

Der Festelektrolyt kann aus kubisch stabilisiertem Zirkondioxid, aus Thoriumdioxid oder aus Mullit bestehen, wobei

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

diese genannten Stoffe Zuschläge von Flußmitteln enthalten können. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung flußmittelhaltigen Zirkondioxids, das außer dem für die Stabilisierung der kubischen Phase notwendigen Calciumoxid noch Siliciumdioxid und gegebenenfalls Aluminiumoxid in einer Gesamtmenge von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-% enthält, wobei der Aluminiumoxidanteil kleiner oder höchstens gleich dem Siliciumdioxidanteil ist. Besonders bewährt hat sich eine Zusammensetzung der Ausgangsmasse für das flußmittelhaltige Zirkondioxid von 85 Mol-% monoklinem Zirkondioxid und 15 Mol-% Calciumoxid sowie 1,5 bis 3 Gew.-% Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, bezogen auf die Summe von Zirkondioxid und Calciumoxid, enthält.

Eine solche Zusammensetzung des Festelektrolyten hat gegenüber der üblicherweise verwendeten stabilisierten Zirkondioxid-Keramik den Vorteil, daß sich daraus gefertigte Teile bei etwa 1600°C statt bei 1800°C dicht sintern lassen, was die Fertigungskosten solcher Teile senkt. Darüber hinaus kann man für die Herstellung verhältnismäßig preiswerte Rohstoffe (monoklines Zirkondioxid, Kreide, Kaolin, Talkum) verwenden, was sich günstig auf die Herstellungskosten auswirkt. Einen weiteren Vorteil bietet die bessere Verarbeitbarkeit der Rohmasse bei der Anwendung der genannten Flußmittel, hervorgerufen z.B. durch die Plastizität des Kaolins. Schließlich ist eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit sowie eine höhere Beständigkeit gegen Temperaturschocks gegenüber der üblicherweise verwendeten Zirkondioxid-Keramik festzustellen.

Die genannten Zusätze bilden bei der Sinterung zusammen mit einem Teil des Calciumoxids und Zirkondioxids eine Glasphase, die das Dichtsintern bei relativ niedrigen



Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

Temperaturen bewirkt. Bei einem zusätzlichen Magnesiumoxid-Gehalt des Flußmittels, z.B. bei Verwendung von Talkum als Siliciumdioxid-Rohstoff, wird zwar die Sinterung gegenüber dem magnesiumoxid-freien Flußmittel etwas gebremst, es lassen sich aber trotzdem noch dichte Scherben bei deutlich niedrigeren Temperaturen sintern als mit flußmittel-freier Zirkondioxid-Masse. Als Flußmittel-Rohstoffe kommen also neben den reinen Oxiden bzw. Stoffen, die durch die Wärmebehandlung in Oxide übergehen, schon wegen der Kosten bevorzugt Silikate zum Einsatz, wie z.B. Kaolin, Wollastonit, Talkum und ähnliche Mineralien sowie deren Mischungen. Die günstigsten Ergebnisse werden jedoch bei Verwendung von Kaolin erzielt. Als Zirkondioxid-Rohstoff ist kein stabilisiertes Zirkondioxid nötig, sondern man verwendet vorzugsweise normales monoklines Zirkondioxid und mischt diesem soviel an Calcium-Rohstoffen, z.B. Kreide, zu, wie zur Stabilisierung der kubischen Phase sowie zur Glasbildung nötig ist.

Da die Abgase zumindest bei Betriebstemperatur aggressiv sind und die katalysierende Schicht aufgrund ihrer geringen Dicke gegen mechanische Einflüsse empfindlich ist, ist es notwendig, diese vor mechanischen und chemischen Störeinflüssen zu schützen, damit die Standzeit des Meßfühlers zufriedenstellende Werte erreicht. Dieser Schutz muß gasdurchlässig sein, damit das Abgas an die katalysierende Schicht gelangen kann, er soll aber auch so beschaffen sein, daß die Ansprechzeit des Meßfühlers nicht oder nur unwesentlich erhöht wird.

Dies wird gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung dadurch erreicht, daß die katalysierende Schicht mit einer dünnen, porösen Schutzschicht fest verbunden ist, wobei diese Schutzschicht vorteilhaft eine Dicke von 5 bis 500  $\mu\text{m}$

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

hat. Zur Herstellung einer solchen Schutzschicht sind alle Stoffe verwendbar, die bei der Betriebstemperatur des Meßfühlers gegenüber dem Abgas beständig sind und sich guthaftend auf die Katalysatorschicht aufbringen lassen, wie Metalle oder Metallegierungen, z.B. Kupfer oder eine Nickel-Chrom-Legierung; ferner Oxide, ein Gemisch mehrerer Oxide, Hartstoffe wie Carbide, Boride, Nitride von Übergangsmetallen, silikalische Materialien wie hochschmelzendes Sinterglas, Kaolin oder Talkum, gegebenenfalls unter Zusatz von Flußmitteln wie Feldspat, Nephelinsyenit oder Wollastonit.

Für das Aufbringen dieser Schutzschicht gibt es verschiedene Möglichkeiten. So kann man eine wässrige Suspension des Stoffes, aus dem die Schutzschicht besteht, durch Pinselauftrag, Tauchen oder Spritzen oder den Stoff als Pulver durch Aufstäuben auf die katalysierende Schicht aufbringen und anschließend bei Temperaturen über der Betriebstemperatur des Meßfühlers einbrennen. Zur Erzielung einer höheren Porosität kann man ein Material zufügen, das bei der Sinterung ausbrennt oder sublimiert. Es besteht ferner die Möglichkeit, die Schutzschicht durch Plasmaspritzen in poröser Form aufzubringen. Eine Schutzschicht aus Chromoxid kann schließlich durch reaktives Aufdampfen oder durch galvanisches Verchromen und anschließende Oxidation aufgebracht werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Schutzschicht so beschaffen ist, daß sie von sich aus schon die Einstellung des Gasgleichgewichtes zu katalysieren vermag, damit bei eventuellen Beschädigungen der auf dem Festelektrolyt aufgetragenen katalysierenden Schicht der scharfe Potentialsprung erhalten bleibt. Dies wird dadurch erreicht, daß die Schutzschicht selber aus einem die Einstellung des Gasgleichgewichtes katalysierenden, keramischen Material besteht. Besonders gut hat sich hier Kupfer-Chrom-Oxid bewährt, das mit Bariumoxid oder Nickeloxid dotiert ist. - Es ist ferner möglich, eine bereits aufgetragene, poröse,

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

katalytisch nicht aktive Schutzschicht durch Imprägnieren mit einer Lösung von einem oder mehreren Edelmetallen und anschließendes thermisches Zersetzen der Edelmetall-Verbindung zum Edelmetall zu aktivieren.

Für das Aufbringen der katalytisch wirksamen Schicht auf den Festelektrolyten kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage. So kann diese Schicht mit Hilfe einer Dünnschichttechnik aufgebracht werden. Als solche sind vornehmlich zu nennen: thermisches Aufdampfen, Kathodenzerstäubung, Gasphasenabscheidung, chemische Reduktion und galvanische Abscheidung, die einzeln oder in Kombination angewendet werden können. Zur Erzielung der für einen möglichst scharfen Potentialsprung erforderlichen Mikroporosität ist es vorteilhaft, die katalytisch wirksame Schicht nach dem Aufbringen auf den Festelektrolyten einer thermischen Behandlung, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $2/3$  der Schmelztemperatur  $T$  in  $^{\circ}\text{K}$  des katalytisch wirksamen Materials zu unterwerfen.

Eine weitere Möglichkeit, die katalytisch wirksame Schicht auf den Festelektrolyten aufzubringen, besteht darin, daß man auf diesen vor dem Sintern eine Paste aus einem feinteiligen keramischen Material und feinteiligem Katalysator-material, die mit einem Verdünnungsöl angeteigt ist, aufbringt und den Festelektrolyten mit der aufgetragenen Schicht anschließend sintert. Auf diese Weise erreicht man, daß die katalysierende Schicht mit der Festelektrolyt-Oberfläche verzahnt ist, was zu einer höheren Haftfestigkeit der Schicht führt. Als keramisches Material kommen Stoffe mit zumindest annähernd gleichem Wärmeausdehnungskoeffizienten wie beim Festelektrolytstoff, wie z. B. kubisch stabilisiertes Zirkondioxid, Magnesium-Spinell oder Forsterit, gegebenenfalls unter Zusatz von Flußmitteln wie Feldspat, Nephelinsyenit oder Wollastonit, in Betracht. Das Volumenverhältnis

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

Katalysatormaterial zu keramischem Material in der Paste muß oberhalb etwa 1 : 5 liegen, damit gewährleistet ist, daß das katalysierende Material eine zusammenhängende Schicht bildet. Die Verzahnung tritt dabei an den Korngrenzen der Festelektrolyt-Kristallite auf.

Die Erfindung soll im folgenden näher erläutert werden.  
Es zeigen:

- Fig. 1 einen Schnitt durch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Meßfühlers,
- Fig. 2 einen vergrößerten Schnitt durch eine Wandung des in Fig. 1 dargestellten Meßfühlers,
- Fig. 3 einen Schnitt durch eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Meßfühlers,
- Fig. 4 eine Ansicht des in Fig. 3 dargestellten Meßfühlers und
- Fig. 5 einen vergrößerten Schnitt durch eine Wandung des in den Figuren 3 und 4 dargestellten Meßfühlers.

In Fig. 1 ist ein Meßfühler dargestellt, dessen äußere Oberfläche vollständig mit einer Platinschicht überzogen ist. Dieser Fühler besteht aus dem Festelektrolyt in Form eines einseitig geschlossenen Rohres 10, das an seinem offenen Ende mit einem Bund 11 versehen ist. Im Inneren des Rohres befindet sich eine innere Elektrode 12, die die Form einer Leiterbahn hat und aus einem Edelmetall oder einem bei Betriebstemperatur elektronenleitenden Stoff wie z.B. einem einfachen oder zusammengesetzten Oxid besteht. Die äußere Oberfläche des Festelektrolytrohres 10 ist vollständig mit einer Platinschicht 13 überzogen, die bis auf den Bund 11 reicht. Die Platinschicht ihrerseits ist mit einer porösen Schutzschicht 14 vollständig überzogen, so daß lediglich am Bund 11 ein Teil der Platinschicht zur Abnahme des Potentials frei bleibt.

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

In Fig. 2 ist ein vergrößerter Schnitt durch den Bund 11 an der Stelle dargestellt, an der die Platinschicht 13 und die poröse Schutzschicht 14 enden. Man sieht, wie hier ein Teil der Platinschicht 13 nicht von der porösen Schutzschicht 14 überdeckt ist, um den elektrischen Kontakt für die Platinschicht 13 anzubringen.

In Fig. 3 ist eine Ausführungsform dargestellt, bei der nur der untere Teil des Festelektrolyt-Rohres mit einer Platinschicht 13 bedeckt ist. Der übrige Teil der äußeren Oberfläche ist mit einer gasdichten Schicht 15 vollständig abgedeckt, so daß kein Abgas direkt an den Festelektrolyten 10 gelangen kann. Die Platinschicht ist wiederum mit einer porösen Schutzschicht 14 bedeckt. Zur Kontaktierung der Platinschicht wird (Fig. 4) eine schmale Leiterbahn 16 von der Platinschicht 13 zum Bund 11 geführt. Die innere Elektrode 12 in Fig. 3 ist genauso ausgeführt wie in Fig. 1. In Fig. 5 ist dargestellt, wie sich die Platinschicht 13 und die gasdichte Schicht 15 auf dem Festelektrolyt-Rohr überlappen und wie auch die poröse Schutzschicht 14 etwas über die gasdichte Schicht 15 gezogen ist, um einen guten Schutz der Platinschicht 13 zu gewährleisten.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Meßfühlers wird in einer Vibrations-Mühle eine Mischung von 84,8 Gew.-% monoklinem Zirkondioxid, 12,1 Gew.-% Kreide und 3,1 Gew.-% Kaolin als Flußmittel vier Stunden lang trocken gemahlen und gemischt. Die Formgebung dieser Masse erfolgt anschließend nach dem bei der Zündkerzenisolator-Herstellung üblichen Preß-Schleif-Verfahren: Die Masse wird radial (quasi - isostatisch) mit einem Druck von etwa  $500 \text{ kp/cm}^2$  gepreßt und durch Rundschleifen der Preßlinge in die entsprechende Form gebracht. Anschließend wird das Teil in einem elektrisch beheizten Kammerofen auf einer Zirkondioxid-Unterlage ge-

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

sintert. Die Sintertemperatur beträgt  $1600^{\circ}\text{C}$  bei einer Aufheizzeit von ca. 10 Stunden und einer Verweilzeit bei der angegebenen Sintertemperatur von 1 Stunde. Man erhält so eine Zirkondioxid-Keramik, die eine Biegefestigkeit von  $2800 \text{ kp/cm}^2$  hat, während für handelsübliche stabilisierte Zirkondioxid-Keramik eine Biegefestigkeit von etwa  $1900 \text{ kp/cm}^2$  angegeben wird. Für eine Herstellung größerer Stückzahlen ist es zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Dosierung günstig, die Masse vor dem Pressen unter Verwendung der bekannten Binde- bzw. Preßhilfsmittel in der üblichen Weise zu granulieren.

Im Innern dieses Rohres bringt man nun eine Elektrode in Form einer Leiterbahn an, indem man eine Platin-Suspension mit einem Pinsel aufstreicht.

Anschließend bringt man in gleicher Weise eine Leiterbahn 16 (Fig. 4) auf die äußere Fläche des Festelektrolytrohres 10 auf, wobei die Leiterbahn 16 von der später aufzubringenden Platinschicht 13 ausgehend bis auf den Bund 11 geführt wird. Beide Leiterbahnen werden dann zusammen bei einer Temperatur zwischen  $1000$  und  $1300^{\circ}\text{C}$  eingebrannt.

Nun wird gemäß Fig. 3 auf den unteren Teil des Rohres 10 eine Platinschicht 13 aufgestäubt. Dazu wird das Rohr an einem elektrisch geerdeten Halter angebracht und in einer Vakuumkammer innerhalb eines becherartig geformten Platinbleches in einem Abstand von etwa 6 cm drehbar fixiert. Das Platinblech ist außen in einem Abstand von etwa 0,5 cm von einem Abschirmblech umgeben. Die Vakuumkammer wird auf einen Druck von weniger als  $10^{-3}$  Torr evakuiert und anschließend ein mit Platin chemisch nicht reagierendes Gas, z.B. Argon, eingelassen, so daß sich ein Druck zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-1}$  Torr einstellt. Der Halter mit dem Rohr wird nun in langsame Umdrehung versetzt (etwa 1 U/min) und eine pulsierende Gleichspannung von 4 kV eff. an das Platinblech gelegt. Es zündet eine Glimmentladung zwischen dem Rohr und

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

dem Platinblech. Der Ionenstrom zum als Kathode geschalteten Platinblech zerstäubt dieses, und es entsteht ein Platin-niederschlag auf dem Rohr, der durch die Drehbewegung eine sehr gleichmäßige Dicke aufweist. Das becherförmige Platinblech ist so ausgebildet, daß nur der untere Teil des Rohres mit Platin bestäubt wird. Bei einer Stromdichte von  $2 \text{ mA/cm}^2$  Kathodenfläche erzielt man bei einer Bestäubungszeit von 15 Minuten eine Schichtdicke von etwa  $0,7 \mu\text{m}$ . Die Schicht wächst durch die Erhitzung während des Bestäubungsvorgangs zunächst porenfrei auf. Die für die Funktion des Meßfühlers notwendigen Mikroporen werden im Anschluß an die Bestäubung durch eine Temperung bei  $800^\circ\text{C}$  für eine Dauer von ca. 45 Minuten erzeugt. Die Aufheizzeit für diese Temperung soll möglichst kurz sein, sie erfolgt daher am besten durch induktive Erwärmung oder durch einen heißen Gasstrahl.

Die Platin-Schicht 13 kann auch durch thermisches Aufdampfen auf den unteren Teil des Rohres 10 aufgebracht werden. Hierzu wird ein Vakuumgefäß, in dem sich der um seine Längsachse drehbare Meßfühler sowie ein Tiegel mit dem zu verdampfenden Platin in geeigneter Anordnung befinden, auf einen Druck  $< 10^{-4}$  Torr evakuiert und das Platin durch einen schräg eingeschossenen Elektronenstrahl verdampft. Bei Elektronenstrahl-Energien zwischen 30 und 60 kV und Strahlströmen von 30 bis 60 mA kann auf dem sich mit ca. 50 Upm drehenden Meßfühler eine  $0,7$  bis  $1,0 \mu\text{m}$  dicke Pt-Schicht in einer Zeit von 1 bis 10 Minuten aufgebracht werden. Bei geeigneter Einstellung des Restgases und geeigneter Wahl der Aufdampfgeschwindigkeit erhält man Platin-Belegungen die gute Haftfestigkeit auch im kalten Zustand zeigen und im allgemeinen von Anfang an genügend Mikroporen zur Erzeugung des steilen Potential-sprungs haben.

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

Als nächster Verfahrensschritt wird nun auf den nicht von Platin bedeckten Teil der Rohroberfläche eine gasdichte Schicht aufgebracht, um zu verhindern, daß das Abgas direkt mit dem Festelektrolyten in Berührung kommt. Zur Herstellung dieser gasdichten Schicht mischt man die pulverförmigen Komponenten Quarz, Kaolin, Feldspat und Kreide in einem solchen Verhältnis, daß die Mischung aus 72 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 16 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8,5 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 1,5 Gew.-%  $\text{CaO}$  besteht. Diese Mischung wird mit Wasser zu einer dickflüssigen Suspension verrührt und diese mit einem Pinsel auf die nicht von Platin bedeckte Oberfläche des Festelektrolyt-Rohres aufgetragen, wobei man dafür sorgt, daß gemäß Fig. 5 diese eben aufgetragene Schicht 15 die Platinschicht 13 ein wenig überlappt. Das Festelektrolyt-Rohr mit der aufgetragenen Suspension wird bei einer Temperatur von  $1350^\circ\text{C}$  acht Stunden lang getempert, wobei die Haltezeit bei der angegebenen Temperatur eine Stunde beträgt.

Schließlich wird als letzter Verfahrensschritt auf die Platinschicht noch eine poröse Schutzschicht aus Aluminiumoxid mit Hilfe der Plasmaspritz-Technik in einer Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  aufgebracht.

Es liegt nun ein Meßfühler vor, der bei  $\lambda = 1$  einen scharfen Potentialsprung zeigt, so daß sich dieser Meßfühler in ausgezeichneter Weise für eine Regelvorrichtung zur Regelung der optimalen Abgaszusammensetzung verwenden läßt, wobei durch die geschützte Platinschicht die Standzeit dieses Meßfühlers über denen von bisher bekannten Meßfühlern dieser Art liegt, ohne daß die Ansprechzeit höher ist als bei einem Meßfühler mit ungeschützter Platinschicht.

Es soll noch betont werden, daß bei den erfindungsgemäßen Meßfühlern die Stoffe sowie die einzelnen Verfahrensstufen in der Weise abgewandelt werden können, wie das weiter oben beschrieben ist.



Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

Ansprüche

1. Elektrochemischer Meßfühler für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Abgasen, vorwiegend von Verbrennungsmotoren, mittels einer Sauerstoffkonzentrationskette mit ionenleitendem Festelektrolyten, wobei der Festelektrolyt die Form eines einseitig geschlossenen Rohres hat, auf dessen äußerer Oberfläche sich eine elektronenleitende Schicht befindet, dadurch gekennzeichnet, daß die elektronenleitende Schicht vor mechanischen und chemischen Einflüssen geschützt ist, die Einstellung des Gasgleichgewichtes katalysiert und zumindest an solchen Stellen, an denen ihre Dicke größer ist als 100 bis 300 Å, Mikroporen oder Mikrorisse aufweist, die durch die Schicht hindurch bis auf die Oberfläche des Festelektrolyten reichen und einen Durchmesser bzw. eine Breite haben, die kleiner sind als die halbe mittlere Schichtdicke, und daß der Festelektrolyt an keiner Stelle dem Abgas unmittelbar zugänglich ist.
2. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalysierende Schicht aus Platin, aus einer Platinlegierung mit Aluminium, Kobalt, Nickel, Chrom oder anderen Platinmetallen als Legierungskomponente oder aus oxidischen Systemen wie Kupfer-Chrom-Oxid, das gegebenenfalls

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

mit Bariumoxid oder Nickeloxid dotiert ist, oder Lanthan-Kobalt-Oxid, das gegebenenfalls mit Strontiumoxid dotiert ist, besteht.

3. Meßfühler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalysierende Schicht eine mittlere Dicke von 0,02 bis 20  $\mu$ m hat.
4. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0,01 % der Oberfläche der katalysierenden Schicht aus Mikroporen oder Mikrorissen besteht.
5. Meßfühler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil der äußeren Oberfläche des Festelektrolytrohres von der katalysierenden Schicht bedeckt ist, während der nicht von dieser Schicht bedeckte Teil mit einer gasdichten, gegen das Abgas resistenten Schicht abgedeckt ist, wobei die katalysierende Schicht vorteilhaft teilweise von der gasdichten Schicht überlappt ist.
6. Meßfühler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte Schicht entweder aus einem Material, das eine um mindestens eine Größenordnung geringere Ionenleitfähigkeit hat als der Festelektrolyt oder aus einem elektronenleitenden Material besteht.

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

7. Meßfühler nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte Schicht aus Kalium-Aluminium-Silikat, Barium-Aluminium- oder Barium-Calcium-Aluminium-Silikaten oder aus halbleitenden Glasuren auf der Basis von Silikat- oder Boratgläsern mit Zusätzen von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  besteht.
8. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt aus kubisch stabilisiertem Zirkondioxid, aus Thoriumdioxid oder aus Mullit, mit oder ohne Zuschlag von Flußmitteln, besteht.
9. Meßfühler nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß flußmittelhaltiges Zirkondioxid außer dem für die Stabilisierung der kubischen Phase notwendigen Calciumoxid Siliciumdioxid und gegebenenfalls Aluminiumoxid in einer Gesamtmenge von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-% enthält, wobei der Aluminiumoxidanteil kleiner oder höchstens gleich dem Siliciumdioxidanteil ist.
10. Meßfühler nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmasse für das flußmittelhaltige Zirkondioxid aus 85 Mol-% monoklinem Zirkondioxid und 15 Mol-%

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb

2206216

Calciumoxid sowie 1,5 bis 3 Gew.-% Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, bezogen auf die Summe von Zirkondioxid und Calciumoxid, enthält, wobei Siliciumdioxid und Aluminiumoxid als Kaolin eingesetzt werden.

11. Meßfühler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die katalysierende Schicht mit einer dünnen, porösen Schutzschicht fest verbunden ist.
12. Meßfühler nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht eine Dicke von 5 bis 500  $\mu$  m hat.
13. Meßfühler nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus einem Metall, einer Metalllegierung, einem Oxid, aus dem Gemisch mehrerer Oxide, aus Hartstoffen wie Carbiden, Boriden, Nitriden von Übergangsmetallen, aus silikalischen Materialien wie hochschmelzendem Sinterglas, Kaolin oder Talkum, gegebenenfalls unter Zusatz von Flußmitteln wie Feldspat, Nephelinsyenit oder Wollastonit besteht.
14. Meßfühler nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus einem die Einstellung des Gasgleichgewichtes katalysierenden Material wie Kupfer-Chrom-Oxid, das mit Bariumoxid oder Nickeloxid dotiert ist oder Lanthan-Kobalt-Oxid,

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

das mit Strontiumoxid dotiert ist, besteht.

15. Verfahren zur Herstellung eines Meßfühlers nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch wirksame Schicht mit Hilfe einer Dünnschichttechnik auf das Festelektrolytrohr aufgebracht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch wirksame Schicht durch thermisches Aufdampfen, durch Kathodenzerstäubung, durch Gasphasenabscheidung, durch chemische Reduktion, durch galvanische Abscheidung, einzeln oder in Kombination, aufgebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch wirksame Schicht nach Aufbringen auf den Festelektrolyten einer thermischen Behandlung, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $2/3$  der Schmelztemperatur  $T$  in  $^{\circ}\text{K}$  des katalytisch wirksamen Materials unterworfen wird.
18. Verfahren zur Herstellung eines Meßfühlers nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aufbringung der katalytischen Schicht auf das

Robert Bosch GmbH  
Stuttgart

R. Pf/Kb  
2206216

Festelektrolytrohr vor dem Sintern eine Paste aus einem feinteiligen keramischen Material und feinteiligem Katalysatormaterial, die mit einem Verdünnungsöl ange- teigt ist, aufgebracht und das Festelektrolytrohr mit der aufgetragenen Schicht anschließend gesintert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das keramische Material aus einem Stoff mit zumindest annähernd gleichem Wärmeausdehnungskoeffizienten wie beim Festelektrolytstoff, wie kubisch stabilisiertes Zirkondioxid, Magnesium-Spinell oder Forsterit, gegebenenfalls unter Zusatz von Flußmitteln wie Feldspat, Nephelinsyenit oder Wollastonit, besteht. *ll*

Fig. 1

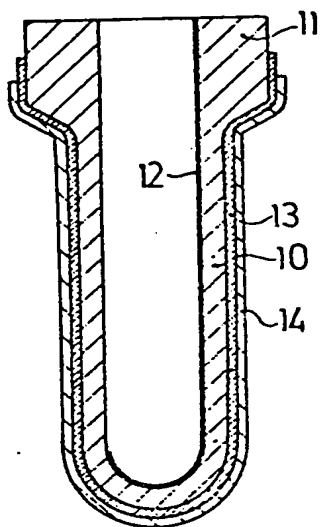


Fig. 2

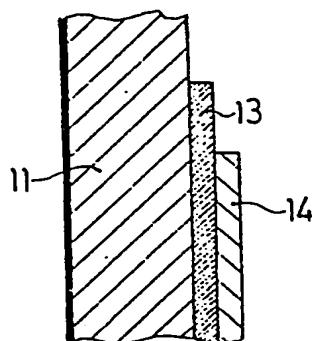


Fig. 3

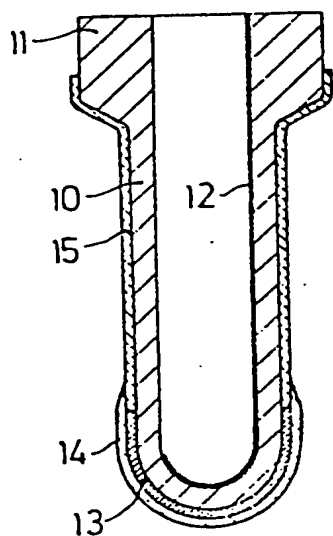


Fig. 4

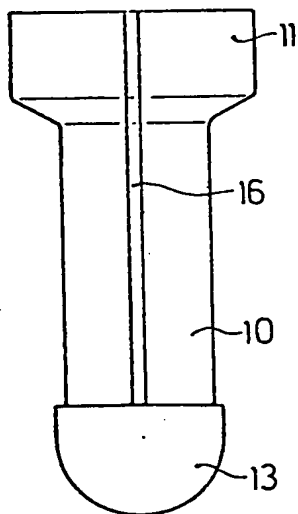
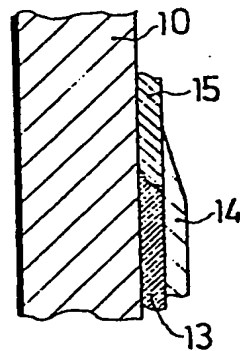


Fig. 5



22

Leerseite